0312 243
16. 11. 2004
(P)

EP 04/12237

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 OCT. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

08 540 00 825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 00 W / 030103

REMISE DES PIÈCES DATE 30 OCTOBRE 2003 LIEU INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT 03 12743 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 3 0 OCT. 2003 PAR L'INPI		2 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN Joël RIBIERE SGD/LG/PI - F35 - Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 09	
Vos références pour ce dossier (facultatif) P10-1579			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie FR 03 12743 du 30/10/2003	
2 NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____ Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) BANDE DE ROULEMENT POUR PNEUMATIQUE.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		Société de Technologie MICHELIN	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		14 14 62 43 79	
Code APE-NAF		23, rue Breschet	
Domicile ou siège	Rue		
	Code postal et ville	16 310 010 CLERMONT-FERRAND	
	Pays	France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES
DATE **30 OCTOBRE 2003**
LIEU **INPI PARIS F**
N° D'ENREGISTREMENT **03 12743**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)			
Nom		RIBIERE	
Prénom		Joël	
Cabinet ou Société		Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 7107 et 7112	
Adresse	Rue	23, place des Carmes Dechaux	
	Code postal et ville	63 00 40 CLERMONT-FERRAND Cedex 09	
	Pays	France	
N° de téléphone (facultatif)		04 73 10 71 21	
N° de télécopie (facultatif)		04 73 10 86 96	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paie ment échelon né de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="text"/>	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de		<input type="checkbox"/>	



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...



34 Réservée INPI 2003

REMISE DES PIÈCES
DATE
LIEU
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

INPI PARIS F
03 12743

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 © W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		P10-1579	
<input checked="" type="checkbox"/> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation	
		Date	
		Pays ou organisation	
		Date	
<input checked="" type="checkbox"/> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		Pays ou organisation	
		Date	
		Pays ou organisation	
		Date	
<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale		<input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		MICHELIN Recherche et Technique S.A.	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	Route Louis Braille 10 et 12	
	Code postal et ville	11763 GRANGES-PACCOT	
	Pays	SUISSE	
Nationalité		Suisse	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale	
<input type="checkbox"/> Personne physique			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue		
	Code postal et ville		
	Pays		
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
Pour MFPM - Mandataire 422-5/S.020 Joël RIBIÈRE - Salarié MFPM			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

5 La présente invention est relative aux bandes de roulement de pneumatiques comportant des compositions de caoutchouc renforcées par une charge inorganique.

10 Une bande de roulement de pneumatique doit obéir, on le sait, à un grand nombre d'exigences techniques, souvent antinomiques, parmi lesquelles une faible résistance au roulement, une résistance élevée à l'usure, ainsi qu'une adhérence élevée sur route sèche comme mouillée.

15 Ces compromis de propriétés, en particulier du point de vue de la résistance au roulement et de la résistance à l'usure, ont pu être améliorés ces dernières années sur les « Pneus Verts » à faible consommation d'énergie, destinés notamment aux véhicules tourisme, grâce à l'emploi de nouvelles compositions de caoutchouc faiblement hystérétiques ayant pour caractéristique d'être renforcées majoritairement de charges inorganiques spécifiques qualifiées de renfortantes, notamment des silices hautement dispersibles dites "HDS" (*Highly Dispersible Silica*), capables de rivaliser, du point de vue du pouvoir renforçant, avec les noirs de carbone conventionnels de grade pneumatique.

20 Ainsi, aujourd'hui, ces charges inorganiques renfortantes remplacent peu à peu les noirs de carbone dans les bandes de roulement des pneumatiques, d'autant plus qu'elles possèdent une autre vertu connue, celle d'augmenter l'adhérence des pneumatiques sur route mouillée, enneigée ou verglacée.

25 L'augmentation des propriétés d'adhérence des pneumatiques reste toutefois une préoccupation constante des concepteurs de pneumatiques.

30 Or, les Demanderesses ont découvert lors de leurs recherches que la présence combinée dans une matrice de caoutchouc renforcée d'une charge inorganique, d'un caoutchouc butyl et, à titre d'agent plastifiant, d'un triester d'acide gras de glycérol permettait d'augmenter encore, et ceci de manière notable, l'adhérence sur sol mouillé des bandes de roulement et donc des pneumatiques les comportant.

35 Ainsi, un premier objet de l'invention concerne une bande de roulement de pneumatique comportant au moins une composition de caoutchouc, ladite composition comprenant au moins un élastomère diénique, une charge inorganique renfortante, un agent de couplage et un agent plastifiant, caractérisée en ce que l'élastomère diénique comprend plus de 10 p.p.m. d'atome de soufre par atome de carbone.

Les pneumatiques de l'invention sont particulièrement destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("*Sport Utility Vehicles*"), deux roues (notamment motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

L'invention a aussi pour objet un procédé pour préparer une bande de roulement de pneumatique présentant une adhérence améliorée sur route mouillée ; ce procédé comporte les étapes suivantes :

- incorporer à un élastomère diénique, dans un mélangeur :
 - une charge inorganique renforçante ;
 - un agent de couplage ;
 - un agent plastifiant,en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite :
 - un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue, sous la forme d'une bande de roulement de pneumatique ;

et il est caractérisé en ce que l'élastomère diénique comporte plus de 30 pce de caoutchouc butyl et en ce que l'agent plastifiant comprend un triester d'acide gras insaturé (C_{12} - C_{22}) de glycérol.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

I. DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

La bande de roulement selon l'invention est formée, au moins pour sa partie superficielle destinée à entrer en contact avec la route, d'une composition de caoutchouc à base d'au moins : (i) un (au moins un) élastomère diénique ; (ii) une (au moins une) charge inorganique à titre de charge renforçante ; (iii) un (au moins un) agent de couplage assurant la liaison entre la charge inorganique renforçante et l'élastomère diénique ; (iv) un (au moins un) agent plastifiant ; elle est caractérisée en ce que l'élastomère diénique comporte plus de 30 pce de caoutchouc butyl et ce que l'agent plastifiant comporte un triester d'acide gras insaturé de glycérol.

Bien entendu, par l'expression composition "à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés,

certaines de ces constituants de base (par exemple l'agent de couplage) étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication des bandes de roulement, en particulier au cours de leur vulcanisation (cuisson).

- 5 Sauf indication expresse différente, les pourcentages indiqués dans la présente demande sont des % en masse.

1-1. Elastomère diénique

- 10 La bande de roulement selon l'invention a pour caractéristique essentielle de comporter, à titre d'élastomère diénique, plus de 30 pce de caoutchouc butyl. Ce caoutchouc butyl peut être utilisé seul ou en association avec un (ou plusieurs) autre(s) élastomère(s) diénique(s).

- 15 Par caoutchouc butyl, on entend de manière connue un copolymère d'isobutylène et d'isoprène (en abrégé IIR), ainsi que les versions halogénées, de préférence chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

- 20 Par élastomère ou caoutchouc "diénique", doit être compris, par définition, un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Les élastomères diéniques peuvent être classés de manière connue en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés".

- 25 Les caoutchoucs butyl, comme les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM, entrent dans la catégorie des élastomères diéniques essentiellement saturés, ayant un taux de motifs d'origine diénique qui est faible ou très faible, toujours inférieur à 15% (% en moles).

- 30 ~~A contrario, par élastomère diénique essentiellement insaturé, on entend un élastomère~~
diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

- 35 Le caoutchouc butyl peut constituer l'intégralité (soit 100 pce) ou une fraction seulement de l'élastomère diénique pris dans sa totalité, étant entendu que cette fraction de caoutchouc butyl est toujours supérieure à 30 pce, de préférence au moins égale à 40 pce.

(b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

5 A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di-alkyl(C_1-C_5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène.

15 Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinyle-aromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être
20 couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%,
25 les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids
30 et une température de transition vitreuse ("Tg" - mesurée selon ASTM D3418-82) de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -25°C et -50°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et
35 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie
40 isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

En résumé, lorsque le caoutchouc butyl est associé à un autre élastomère diénique (voire
45 plusieurs), ce dernier est préférentiellement choisi dans le groupe des élastomères diéniques (fortement insaturés) constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse

5

10

15

20

35

renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique (pour bande de roulement) ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle ($-OH$) à sa surface.

- 5 Préférentiellement, la charge inorganique renforçante est une charge du type siliceuse ou alumineuse, ou un mélange de ces deux types de charges.

La silice (SiO_2) utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une
10 surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400\text{ m}^2/\text{g}$. Les silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS") sont préférées, en particulier lorsque l'invention est mise en œuvre pour la fabrication de pneumatiques présentant une faible résistance au roulement ; comme exemples de telles silices, on peut citer les silices
15 Ultrasil 7000 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165 MP, 1135 MP et 1115 MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil EZ150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8745 ou 8755 de la Société Huber.

L'alumine (Al_2O_3) renforçante utilisée préférentiellement est une alumine hautement dispersible ayant une surface BET allant de 30 à $400\text{ m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement entre 60 et
20 $250\text{ m}^2/\text{g}$, une taille moyenne de particules au plus égale à 500 nm, plus préférentiellement au plus égale à 200 nm. Comme exemples non limitatifs de telles alumines renforçantes, on peut citer notamment les alumines "Baikalox A125" ou "CR125" (société Baikowski), "APA-100RDX" (Condéa), "Aluminoxid C" (Degussa) ou "AKP-G015" (Sumitomo Chemicals).

25 Lorsque les bandes de roulement de l'invention sont destinées à des pneumatiques à faible résistance au roulement, la charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 60 et $350\text{ m}^2/\text{g}$. Un mode de réalisation avantageux de l'invention consiste à utiliser une charge inorganique renforçante, en particulier une silice, ayant une surface spécifique BET élevée, comprise dans un domaine
30 de 130 à $300\text{ m}^2/\text{g}$, en raison du haut pouvoir renforçant reconnu de telles charges. Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, on peut utiliser une charge inorganique renforçante, en particulier une silice, présentant une surface spécifique BET inférieure à $130\text{ m}^2/\text{g}$, préférentiellement dans un tel cas comprise entre 60 et $130\text{ m}^2/\text{g}$ (voir par exemple demandes WO03/002648 et WO03/002649).

35 L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges
40 siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

L'homme du métier saura adapter le taux de charge inorganique renforçante selon la nature de la charge inorganique utilisée et selon le type de pneumatique concerné, par exemple pneumatique pour moto, pour véhicule de tourisme ou encore pour véhicule utilitaire tel que
45 camionnette ou Poids lourd. Toutefois, de manière préférentielle, ce taux de charge inorganique renforçante sera choisi supérieur à 50 pce, en particulier compris entre 60 et

140 pce, plus préférentiellement encore compris dans un domaine allant de 70 à 130 pce en particulier lorsque la bande de roulement est destinée à un pneumatique tourisme.

5 La charge inorganique renforçante peut être également utilisée en coupage (mélange) avec du noir de carbone, la quantité de noir pouvant varier dans de larges limites mais étant préférentiellement inférieure à la quantité de charge inorganique renforçante.

10 On préfère utiliser, outre la charge inorganique renforçante, du noir de carbone à un taux préférentiel compris entre 2 et 20 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine de 5 à 15 pce. Dans les fourchettes indiquées, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la charge inorganique renforçante, à savoir faible hystérèse (résistance au roulement diminuée) et adhérence élevée sur sol mouillé, enneigé ou verglacé.

15 Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone susceptibles d'apporter une coloration noire aux compositions de caoutchouc, notamment les noirs du type HAF, ISAF et SAF connus de l'homme du métier et conventionnellement utilisés dans les pneumatiques. Parmi ces derniers, on peut citer les noirs de carbone renforçants des séries (grades
20 ASTM) 100, 200 ou 300 utilisés dans les bandes de roulement de ces pneumatiques (par exemple N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375), mais encore ceux du type non-renforçants (car moins structurés) des séries plus élevées 400 à 700 (par exemple les noirs N660, N683, N772).

25 Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "*The Journal of the American Chemical Society*" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 [méthode volumétrique multipoints
30 (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0.05 à 0.17]. La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

I-3. Agent de couplage

35 De manière connue, en présence d'une charge inorganique renforçante, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage ou agent de liaison dont la fonction est d'assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère de caoutchouc.

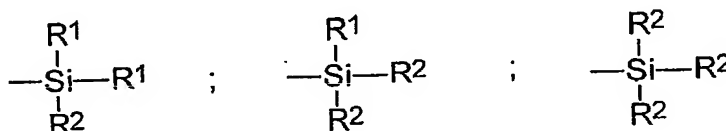
On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 et WO03/002649.

- 5 Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale (I) suivante:

(I) $Z - A - S_n - A - Z$, dans laquelle:

- 10 - n est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5);
 - A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en C_1-C_{18} ou des groupements arylène en C_6-C_{12} , plus particulièrement des alkylènes en C_1-C_{10} , notamment en C_1-C_4 , en particulier le propylène);
 - Z répond à l'une des formules ci-après:

15



dans lesquelles:

- 20 - les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{18} ou aryle en C_6-C_{18} (de préférence des groupes alkyle en C_1-C_6 , cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C_1-C_4 , plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
 - les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C_1-C_{18} ou cycloalkoxy en C_5-C_{18} (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C_1-C_8 et cycloalkoxy en C_5-C_8 , plus
 25 préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C_1-C_4 , en particulier méthoxy et éthoxy).

30 Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "n" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxysilanes disulfurés ($n = 2$).

35 A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C_1-C_4)-alkyl(C_1-C_4))silyl-alkyl(C_1-C_4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le
 40 disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$.

On citera également comme autres exemples d'agents de couplage les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C₁-C₄)-dialkyl(C₁-C₄)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande WO02/083782.

A titre d'exemples d'agents de couplage autres que les alcoxysilanes polysulfurés précités, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane ($R^2 = OH$ dans la formule I ci-dessus) tels que décrits dans les demandes WO 02/30939 et WO 02/31041.

Dans les bandes de roulement conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 4 et 12 pce, plus préférentiellement entre 3 et 8 pce.

L'agent de couplage pourrait être préalablement greffé sur l'élastomère diénique ou sur la charge inorganique renforçante. On préfère toutefois, notamment pour des raisons de meilleure mise en œuvre des compositions à l'état cru, utiliser l'agent de couplage soit greffé sur la charge inorganique renforçante, soit à l'état libre (i.e., non greffé).

I-4. Agent plastifiant : triester d'acide gras de glycérol

Une seconde caractéristique essentielle de la bande de roulement selon l'invention est de comporter, à titre d'agent plastifiant, un triester de glycérol et d'acide gras insaturé en C₁₂-C₂₂ (c'est-à-dire comportant de 12 à 22 atomes de carbone).

Par triester et acide gras, on entend également un mélange de triesters ou un mélange d'acides gras, respectivement. L'acide gras est de préférence constitué majoritairement (pour plus de 50%, plus préférentiellement pour plus de 80% en poids) d'un acide gras insaturé en C₁₈, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique et les mélanges de ces acides. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle, l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique.

En d'autres termes, on utilise tout particulièrement un trioléate de glycérol, dérivé de l'acide oléique et du glycérol. Parmi les trioléates de glycérol préférentiels, on citera notamment comme exemples de composés naturels, les huiles végétales de tournesol ou de colza à fort taux d'acide oléique (plus de 50%, plus préférentiellement plus de 80% en poids).

Les tels triesters à fort taux d'acide oléique sont bien connus et ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/30939 et WO 02/31041.

d'ester en fonctions des conditions particulières de réalisation de l'invention, notamment du taux de charge inorganique utilisé.

I-5. Additifs divers

5

Les compositions de caoutchouc des bandes de roulement conformes à l'invention comportent également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de bandes de roulement, comme par exemple d'autres plastifiants (autres que le triester de glycérol) ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique (notamment des huiles très faiblement aromatiques du type "MES" ou "TDAE"), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des résines plastifiantes notamment du type hydrocarbonées comme celles décrites dans la demande WO 02/072688, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

20

Ces compositions peuvent également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement de la charge inorganique renforçante ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge inorganique dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines, des POS hydroxylés ou hydrolysables.

25

I-6. Fabrication des bandes de roulement

30

Les compositions de caoutchouc des bandes de roulement de l'invention sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation.

40

Le procédé conforme à l'invention, pour préparer une bande de roulement de pneumatique présentant une adhérence améliorée sur route mouillée, comporte les étapes suivantes :

45

- incorporer à un élastomère diénique comportant plus de 30 pce de caoutchouc butyl, dans un mélangeur :
 - une charge inorganique renforçante ;

- un agent de couplage (charge inorganique/élastomère) assurant la liaison entre la charge inorganique renforçante et l'élastomère diénique ;
 - un triester d'acide gras insaturé (C₁₂-C₂₂) de glycérol,
- 5 en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite :
 - un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- 10 - extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue, sous la forme d'une bande de roulement de pneumatique.

A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un

15 mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. Une seconde étape de travail thermomécanique peut être éventuellement ajoutée, dans ce mélangeur interne, par exemple après une étape de refroidissement intermédiaire (de préférence à une température inférieure à 100°C), dans le

20 but de faire subir aux compositions un traitement thermique complémentaire, notamment pour améliorer la dispersion, dans la matrice élastomérique, de la charge inorganique renforçante, de son agent de couplage et de l'agent plastifiant.

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive,

25 on incorpore alors le système de réticulation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres ; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 minutes.

Le système de réticulation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un

30 accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence

35 compris entre 0,5 et 3,0 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 5,0 pce.

La composition ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une

Dans le procédé conforme à l'invention, conformément aux indications précédentes données pour les compositions de caoutchouc, on a de préférence au moins une, plus préférentiellement l'ensemble des caractéristiques suivantes qui sont vérifiées :

5

- le taux de caoutchouc butyl est d'au moins 40 pce ;
- la quantité de charge inorganique renforçante est supérieure à 50 pce ;
- la quantité d'agent de couplage est comprise entre 2 et 15 pce ;
- la température maximale de malaxage thermomécanique est comprise entre 145°C et 185°C ;
- la charge inorganique renforçante est une charge siliceuse ou alumineuse ;
- l'agent de couplage au moins bifonctionnel est un organosilane ou un polyorganosiloxane ;
- au caoutchouc butyl est associé un copolymère de butadiène-styrène (SBR) ;
- l'acide gras du triester de glycérol est constitué pour plus de 50% en poids d'acide oléique.

10

15

Plus préférentiellement, dans ce procédé, on a au moins une, encore plus préférentiellement l'ensemble des caractéristiques suivantes qui sont vérifiées :

20

- le taux de caoutchouc butyl est compris dans un domaine de 40 à 80 pce ;
- la quantité de charge inorganique est comprise entre 60 et 140 pce, en particulier dans un domaine de 70 à 130 pce ;
- la quantité d'agent de couplage est comprise entre 4 et 12 pce, en particulier entre 3 et 8 pce ;
- la charge inorganique renforçante est de la silice ;
- l'agent de couplage est un polysulfure de bis-alkoxyl(C₁-C₄)silylpropyle ou de bis-hydroxysilylpropyle ;
- le SBR est un SBR préparé en solution ;
- l'acide gras du triester de glycérol est constitué pour plus de 80% en poids d'acide oléique.

25

30

Les compositions de caoutchouc précédemment décrites, à base de caoutchouc butyl, d'une charge inorganique renforçante, d'un agent de couplage et du triester de glycérol peuvent constituer la totalité ou une partie seulement de la bande de roulement conforme à l'invention, dans le cas d'une bande de roulement de type composite formée de plusieurs compositions de caoutchouc de formulations différentes.

35

L'invention concerne les bandes de roulement précédemment décrites tant à l'état cru (i.e., avant cuisson) qu'à l'état cuit (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

40

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

II-1. Préparation des compositions de caoutchouc et bandes de roulement

5

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement la charge inorganique renforçante (silice), l'agent de couplage, l'agent plastifiant, l'élastomère diénique ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" de 165°C.

10

15

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

20

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme de bandes de roulement de pneumatiques tourisme.

II-2. Essais en pneumatiques

25

Dans cet essai, on compare deux compositions à base d'élastomères diéniques SBR connus, renforcées par de la silice, et comportant ou non une fraction de caoutchouc butyl associé à un trioléate de glycérol. Leur formulation est donnée dans le tableau annexé.

30

La composition témoin C-1 comporte deux élastomères diéniques SBR et BR connus, elle est classiquement utilisée dans les pneus dits "verts" à faible consommation d'énergie.

35

La composition selon l'invention C-2 comporte 50 pce de caoutchouc butyl auxquels sont associés 50 pce d'un SBR de même structure que le précédent (mais dépourvu d'huile aromatique), ainsi que le triester d'acide gras de glycérol (huile de tournesol à forte teneur en acide oléique).

La composition C-2 présente l'avantage de ne comporter aucune huile aromatique, donc d'être exempte de tout risque de pollution de l'environnement par les produits aromatiques qui sont des polluants.

bande de roulement. Les compositions C-1 et C-2 forment dans le cas présent l'intégralité des bandes de roulement respectives.

- 5 Tous les pneumatiques sont ensuite montés à l'avant d'un véhicule automobile (Renault modèle Laguna - pression avant et arrière de 2,0 bar) équipé d'un système de freinage ABS, pour être soumis à un test de freinage sur route mouillée consistant à mesurer la distance nécessaire pour passer de 50 km/h à 10 km/h lors d'un freinage brutal sur un sol arrosé (béton bitumineux).
- 10 Dans les conditions ci-dessus, on a constaté, de manière inattendue, que la distance de freinage était réduite de 26%, soit de manière tout à fait significative, pour le véhicule équipé des pneus P-2 selon l'invention, comparativement au véhicule roulant sur les pneus témoins P-1.

15

Tableau

Composition N°:	C-1	C-2
SBR (1)	70	-
BR (2)	30	-
SBR (3)	-	50
IIR (4)	-	50
noir de carbone (5)	6	6
silice (6)	80	80
agent de couplage (7)	6.4	6.4
huile aromatique (8)	33.0	-
triestre d'acide gras de glycérol (9)	-	17.0
résine plastifiante (10)	-	16.0
DPG (11)	1.5	1.5
ZnO	2.5	2.5
acide stéarique	2	2
cire anti-ozone	1.5	1.5
antioxydant (12)	1.9	1.9
soufre	1.1	1.1
accélérateur (13)	2.0	2.0

- (1) SBR (exprimé en SBR sec) étendu avec 18% en poids (12.6 pce) d'huile (soit au total 82.6 pce de SBR étendu) ; 25% de styrène, 58% de motifs polybutadiène 1-2 et 23% de motifs polybutadiène 1-4 trans (Tg = -24°C) ;
- (2) BR avec 4,3% de 1-2 ; 2,7% de trans ; 93% de cis 1-4 (Tg = -106°C) ;
- (3) SBR (SBR sec) ; 25% de styrène, 58% de motifs polybutadiène 1-2 et 23% de motifs polybutadiène 1-4 trans (Tg = -24°C) ;
- (4) Caoutchouc butyl bromé (BIIR - "EB2222" de la société Exxon) ;
- (5) noir de carbone N234 ;
- (6) silice "Zeosil 1165MP" de la société Rhodia, type "HDS" (BET et CTAB : environ 160 m²/g) ;
- (7) agent de couplage TESPT ("Si69" de la société Degussa) ;
- (8) huile aromatique totale (y compris huile d'extension du SBR(1)) ;
- (9) trioléate de glycérol (huile de tournesol à 85% en poids d'acide oléique - "Lubrirob Tod 1880" de la société Novance) ;
- (10) résine hydrocarbonée à haute Tg ("R2495" de la société Hercules) ;
- (11) diphenylguanidine (TPHAC DFG de la société Fluka) ;
- (12) 1,1'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pyrrolidyl)éthylène diamine

REVENDECATIONS

- 5 1. Bande de roulement de pneumatique comportant au moins une composition de caoutchouc, ladite composition comprenant au moins un élastomère diénique, une charge inorganique renforçante, un agent de couplage et un agent plastifiant, caractérisée en ce que
10 d'élastomère) de caoutchouc butyl et en ce que l'agent plastifiant comprend un triester d'acide gras insaturé (C₁₂-C₂₂) de glycérol.
2. Bande de roulement selon la revendication 1, le taux de caoutchouc butyl étant d'au moins 40 pce, de préférence compris dans un domaine de 40 à 80 pce.
- 15 3. Bande de roulement selon les revendications 1 ou 2, le caoutchouc butyl étant un caoutchouc butyl halogéné.
- 4 Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, l'acide gras du
20 triester de glycérol étant majoritairement (pour plus de 50% en poids) choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et les mélanges de ces acides.
- 5 Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, l'acide gras
25 comportant plus de 50%, de préférence plus de 80% en poids d'acide oléique.
- 6 Bande de roulement selon la revendication 5, le triester d'acide gras de glycérol étant du trioléate de glycérol.
- 30 7 Bande de roulement selon la revendication 6, le trioléate de glycérol étant présent sous forme d'huile végétale de tournesol.
- 8 Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, le taux de triester de glycérol étant compris entre 5 et 80 pce, de préférence entre 10 et 50 pce.
- 35 9 Bande de roulement selon la revendication 8, le taux de triester de glycérol étant compris dans un domaine de 15 à 30 pce.
10. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, l'élastomère diénique comportant, outre le caoutchouc butyl, au moins un élastomère choisi dans le groupe
40 constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

11. Procédé pour préparer une bande de roulement de pneumatique présentant une adhérence améliorée sur route mouillée, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

- 5 - incorporer à un élastomère diénique, dans un mélangeur :
- une charge inorganique renforçante ;
 - un agent de couplage ;
 - un agent plastifiant,
- 10 en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite :
- un système de réticulation ;
- 15 - malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue, sous la forme d'une bande de roulement de pneumatique ;

20 caractérisé en ce que l'élastomère diénique comporte plus de 30 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère) de caoutchouc butyl et en ce que l'agent plastifiant comprend un triester d'acide gras insaturé (C₁₂-C₂₂) de glycérol.

12. Utilisation d'une bande de roulement conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour la fabrication ou le rechapage de pneumatiques.

25 13. Pneumatique comportant une bande de roulement conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 10.